

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ГРАНАТОВ

© 2022 г. Л. П. Огородова^{a, *}, Ю. Д. Гриценко^{a, b}, М. Ф. Вигасина^a, В. С. Русаков^c,
Л. В. Мельчакова^a, А. Ю. Бычков^a, Д. А. Ксенофонов^a^aМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,
Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия^bМинералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия^cМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия

*e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2021 г.

После доработки 04.07.2021 г.

Принята к публикации 08.07.2021 г.

Проведено изучение четырех образцов титансодержащих гранатов (Одихинча, Маймечка-Котуйская щелочная провинция, Красноярский край, Россия) методами электронно-микронного анализа, порошковой рентгенографии, ИК, рамановской и мессбауэровской спектроскопии, термического анализа. Энтальпии образования из элементов были определены на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана-Кальве методом расплавной калориметрии растворения. Впервые получены значения $\Delta_f H_{el}^0$ (298.15 K): -5861.1 ± 11.3 кДж/моль для $(Ca_{3.00}Na_{0.02}Fe_{0.01}^{2+})(Fe_{1.42}^{3+}Ti_{0.26}^{4+}Al_{0.21}Mg_{0.04}Fe_{0.03}^{2+}Mn_{0.01}^{2+})(Si_{2.85}Fe_{0.13}^{3+})O_{11.92}(OH)_{0.08}$; -5915.2 ± 9.0 кДж/моль для $Ca_{3.01}(Fe_{1.27}^{3+}Ti_{0.57}^{4+}Mg_{0.05}Fe_{0.03}^{2+}Mn_{0.01}^{2+})(Si_{2.69}Al_{0.16}Fe_{0.13}^{3+}Ti_{0.01}^{4+})O_{11.96}(OH)_{0.04}$; -5902.5 ± 9.1 кДж/моль для $(Ca_{2.97}Mn_{0.02}^{2+}Fe_{0.01}^{2+})(Fe_{1.20}^{3+}Ti_{0.64}^{4+}Mg_{0.05}Fe_{0.04}^{2+})(Si_{2.64}Fe_{0.23}^{3+}Al_{0.11}Ti_{0.01}^{4+})O_{11.96}(OH)_{0.04}$; и -5945.7 ± 10.2 кДж/моль для $(Ca_{2.90}Na_{0.04}Fe_{0.03}^{2+}Mn_{0.02}^{2+}Mg_{0.01})(Fe_{0.97}^{3+}Ti_{0.71}^{4+}Mg_{0.13}Zr_{0.08}Fe_{0.05}^{2+})(Si_{2.33}Fe_{0.32}^{3+}Ti_{0.24}Al_{0.07})O_{11.84}(OH)_{0.16}$. С использованием полученных значений энтальпий образования и оцененных энтропий были рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования этих гранатов. Также были рассчитаны энтальпии и энергии Гиббса образования конечных членов изоморфной серии андрадит–шорломит–моримотоит. Полученные термодинамические константы были использованы для моделирования полей устойчивости этих минералов.

Ключевые слова: титансодержащие гранаты, шорломит, моримотоит, XRD, FTIR, Raman, мессбауэровская спектроскопия, термический анализ, термохимия, энтальпия образования, энтропия, энергия Гиббса образования

DOI: 10.31857/S0016752522030050

ВВЕДЕНИЕ

Титансодержащие гранаты — характерные минералы во многих скарновых, метаморфических и карбонатитовых месторождениях, в некоторых из них они являются основными породообразующими минералами. Однако их состав, свойства и условия образования до сих пор является предметом обсуждения, несмотря на большое количество микронных, спектроскопических и рентгеноструктурных исследований. Общая формула для минералов надгруппы граната: $(X_3)(Y_2)[Z_3]\phi_{12}$, где X , Y и Z относятся к додекаэдрической, октаэдрической и тетраэдрической позициям, соответственно, а $\phi = O^{2-}$, OH^- или F^- (Grew et al., 2013).

В настоящее время описано 39 минеральных видов надгруппы граната, из которых более 10 были обнаружены за последние несколько лет (IMA list of minerals; Кривовичев и др., 2019; Galuskin et al., 2020; Karlsson et al., 2020).

По состоянию на 2020 год комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (CNMNC IMA) в числе титановых гранатов утверждено три минеральных вида: шорломит $Ca_3(Ti, Fe^{3+})_2[(Si, Fe^{3+})_3O_{12}]$, моримотоит $Ca_3(Ti, Fe^{2+}, Fe^{3+})_2[(Si, Fe^{3+})_3O_{12}]$ и хатчеонит $Ca_3Ti_2[(Si, Al)_3O_{12}]$, с идеализированными фор-

мулами соответственно: $\text{Ca}_3\text{Ti}_2^{4+}[\text{SiFe}_2^{3+}\text{O}_{12}]$, $\text{Ca}_3(\text{Ti}^{4+}\text{Fe}^{2+})[\text{Si}_3\text{O}_{12}]$ и $\text{Ca}_3\text{Ti}_2^{4+}[\text{SiAl}_2\text{O}_{12}]$. Имеющиеся данные свидетельствуют о наличии непрерывных серий твердых растворов между этими минералами, а также и андрадитом (Grew et al., 2013; Ma, Krot, 2014).

Шорломит был впервые описан в Арканзасе (Shepard, 1846) и получил свое название за внешнее сходство с шерлом. Уитни (Whitney, 1849) и Раммельсберг (Rammelsberg, 1850) уточнили его состав и свойства. Моримотоит был обнаружен в известково-скарновом проявлении Фука в префектуре Окаяма в Японии (Henmi et al., 1995). Хатчеонит, являющийся алюминиевым аналогом шорломита, был обнаружен в 2014 году во включениях углеродистого хондрита Альенде, в которых он образовал области вторичных изменений по границам мелилита, перовскита и Ti-Al диопсида (Ma, Krot, 2014).

Природные и синтетические титансодержащие гранаты серии андрадит-шорломит-моримотоит неоднократно были изучены методами рентгеновской дифракции, мессбауэровской, инфракрасной и рамановской спектроскопии (Dowty, 1971; Huggins et al., 1977a, b; Tarte et al., 1979; Schwartz et al., 1980; Henmi et al., 1995; Locock et al., 1995; Peterson et al., 1995; Armbruster et al., 1998; Schingaro et al., 2004; Chakhmouradian, McCammon, 2005; Katerinopoulou et al., 2009; Chukanov, 2014; Antao et al., 2015; Schingaro et al., 2016; Гриценко, 2018); структура и параметры элементарных ячеек были уточнены в (Peterson et al., 1995; Henmi et al., 1995; Schingaro et al., 2016). При этом изучению термодинамических характеристик минералов этой группы посвящена лишь единственная теоретическая работа (Расс, Дубровинский, 1997), в которой значения $\Delta_f G_{\text{el}}^0$ при разных температурах были рассчитаны путем минимизации энергии Гиббса для гипотетического граната с формулой $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, который авторы назвали “шорломитом”. Однако такая формула не соответствует номенклатуре IMA надгруппы граната (Grew et al., 2013). Для рассмотренной (Расс, Дубровинский, 1997) модели, в которой катионы Ti^{4+} и Ti^{3+} полностью замещали Si^{4+} и Fe^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры граната, было выполнено термодинамическое моделирование образования данной фазы. Было показано, что она может образовываться только в более высокотемпературных и в более восстановительных условиях, чем перовскит, который, как известно, кристаллизуется в породах с условиями образования наиболее высокотемпературными и восстановительными (например, кимберлиты и пикриты). Однако такие экстремальные условия не реализуются ни в каких геологических процессах на Земле, чем и объясняется отсутствие в при-

роде минерала состава $\text{Ca}_3\text{Ti}_2^{3+}\text{Ti}_3^{4+}\text{O}_{12}$, кроме того, Ti^{3+} до сих пор не был обнаружен в природных земных гранатах (Locock, 2008; Grew et al., 2013).

Целью данной работы было комплексное экспериментальное исследование физико-химических свойств природных образцов титансодержащих гранатов, включая определение стандартных энтальпий образования природных гранатов и расчет их энергий Гиббса на основе полученных значений энтальпий образования и оцененных значений энтропий этих минералов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Четыре фрагмента крупных (5–18 см) незональных кристаллов гранатов были отобраны из пегматоидных жил из областей контакта мелилитовых пород и ийолитов ультраосновного щелочно-карбонатитового массива Одихинча, Маймеча–Котуйской щелочной провинции (Красноярский край, Россия). Образцы (I) и (III) принадлежали крупной зональной пегматитовой жиле: (I) — ее центральной части, состоящей из граната, мелкозернистого сахаровидного апатита и флогопита; (III) — периферийной зоне пегматита, где он ассоциирует с крупными кристаллами диопсида, нефелина, длиннопризматического апатита и магнетита. Образцы (II) и (IV) были взяты из центральной части нефелин-диопсид-кальцитовой пегматоидной жилы, где гранат образует крупные кристаллы размером до 10 см в кальците и заполняет промежутки между идиоморфными кристаллами нефелина (образец IV), а также образует гранат-апатитовые агрегаты в сростаниях с диопсидом и нефелином (образец III). Все исследованные образцы предоставлены Научным фондом Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (№ FN 281 (образец I), № FN 280 (II), № FN 279 (III) и № FN 278 (IV)). Однородные фрагменты кристаллов без видимых твердых и жидких включений (размером более 3 мкм) отбирались для дальнейших исследований с помощью микроскопа “AXIOPLAN 2 IMAGING” (Германия).

Рентгенографическое исследование (XRD) было проведено на порошковом дифрактометре “STOE-STADI MP” (Германия), оснащенном изогнутым монохроматором Ge (111), дающим строго монохроматическое $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 0.178897 \text{ \AA}$). Данные собирали в диапазоне углов 2θ от 15° до 70° в режиме последовательного перекрытия сканированных областей с помощью линейного позиционно-чувствительного детектора, угол захвата которого составлял 5° по углу 2θ с шириной канала 0.02° . Время накопления составляло 10 с в каждой точке. Параметры элементарных ячеек гранатов были получены с использованием программных пакетов WinXPow (WinXPow Software STOE and CIE GmbH 2002) и

XPowINDEX (включает Werner's TREOR, Visser's ITO и Louer's DICVOL).

Химический анализ был выполнен на электронном микрозондовом анализаторе "CAMEBAX SX-50" (Франция); ускоряющее напряжение 15 кВ, ток пучка 30 нА. Для определения элементного состава в качестве стандартов использовались природные эталоны: пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ для Mg, Si; альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ для Al, Fe;grossуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ для Ca, уваровит $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ для Cr, спессартин $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ для Mn, циркон ZrSiO_4 для Zr, касситерит SnO_2 для Sn; а также синтетические эталоны: KTiPO_5 для Ti и VO_3 для V.

Термическое поведение гранатов было изучено на дериватографе "Q-1500 D" (Венгрия) в интервале температур от комнатной до 1273 К со скоростью нагрева 20 К/мин, масса образцов составляла 280–340 мг. Калибровка прибора проводилась с использованием стандартных образцов, предоставленных компанией–производителем, по температуре фазового перехода α -кварц $\rightarrow$ β -кварц и по потере массы эталона – оксалата кальция. Точность измерения составила $\pm 4 \times 10^{-2}$ мг, что соответствует $\sim 0.01\%$ для образца массой около 300 мг.

ИК-спектроскопические исследования (FTIR) были выполнены на Фурье-спектрометре "ФСМ-1201" (Россия) в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} с точностью $\pm 1\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде суспензий порошков минералов (3–5 мг) в вазелиновом масле и наносили на пластинку из KBr, которую помещали в специальный держатель спектрометра перпендикулярно направлению распространения ИК-излучения, рабочий диаметр луча составлял около 5 мм.

КР-спектроскопическое изучение (Raman) было проведено на рамановском спектрометре "En-Spectr R532" (Россия). Длина волны лазерного излучения составляла 532 нм, выходная мощность лазерного излучения – 15–30 мВт; голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штрихов/мм; спектральное разрешение составляло 6 см^{-1} ; диаметр фокального пятна был около 10 мкм при 40-кратном увеличении. Спектры снимались в диапазоне от 100 до 4000 см^{-1} на произвольно ориентированных кристаллах, время экспозиции составляло 1–1.5 с, усреднение сигнала производилось по 80–100 экспозициям. Калибровку прибора проводили по линии рассеяния кремния с частотой 520.5 см^{-1} .

Гамма-резонансные исследования гранатов проводились на мессбауэровском спектрометре "MS1104Em" (Россия), работавшем в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источ-

ника относительно поглотителя. Измерения проводились в геометрии пропускания при комнатной температуре со стандартным радиоактивным источником ^{57}Co в матрице Rh активностью ~ 7 мКи. Калибровку мессбауэровского спектрометра проводили при комнатной температуре с использованием стандартного поглотителя α -Fe. Измельченные образцы гранатов спрессовывались в таблетки заданной толщины для получения оптимальных условий измерений.

Обработку полученных спектров проводили методом наименьших квадратов с аппроксимацией псевдо-резонансной линией Фойгта $PV(x, \alpha, \Gamma)$ с использованием программы "SpectrRelax" (Matsnev, Rusakov, 2012):

$$PV(x, \alpha, \Gamma) = (1 - \alpha)L(x, \Gamma) + \alpha G(x, \Gamma), \quad (1)$$

где $L(x, \Gamma)$ и $G(x, \Gamma)$ – нормированные функции Лоренца и Гаусса соответственно, α – коэффициент конверсии, а Γ – ширина линии на половине высоты.

Термохимические исследования гранатов были проведены на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве "Setaram" (Франция). В качестве растворителя использовался расплав состава $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, приготовленный сплавлением стехиометрических количеств оксида свинца и борной кислоты при 1073 К. Эксперименты проводились на воздухе методом "сброса": образцы в виде фрагментов оптически изотропных кристаллов массой $1.2\text{--}6.3 (\pm 2 \times 10^{-3})$ мг размером сбрасывались от комнатной температуры в калориметр с расплавом при $T = 973\text{ К}$; измеренный тепловой эффект включал теплосодержание образца и его энтальпию растворения $\Delta H = [(H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К})) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ К})]$. При использовании 30–35 г растворителя и проведении 6–8 экспериментов соотношение растворенное вещество – растворитель можно отнести к бесконечно разбавленному раствору с пренебрежимо малой энтальпией смешения. Калибровка прибора производилась по платине, а данные по ее теплосодержанию при $T = 973\text{ К}$ были взяты из (Robie, Hemingway, 1995). С использованием полученных в ходе экспериментов калориметрических данных и на основании термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов, были рассчитаны энтальпии образования четырех титансодержащих гранатов.

Мессбауэровский спектрометр установлен на физическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова; все остальное использованное оборудование находится на геологическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

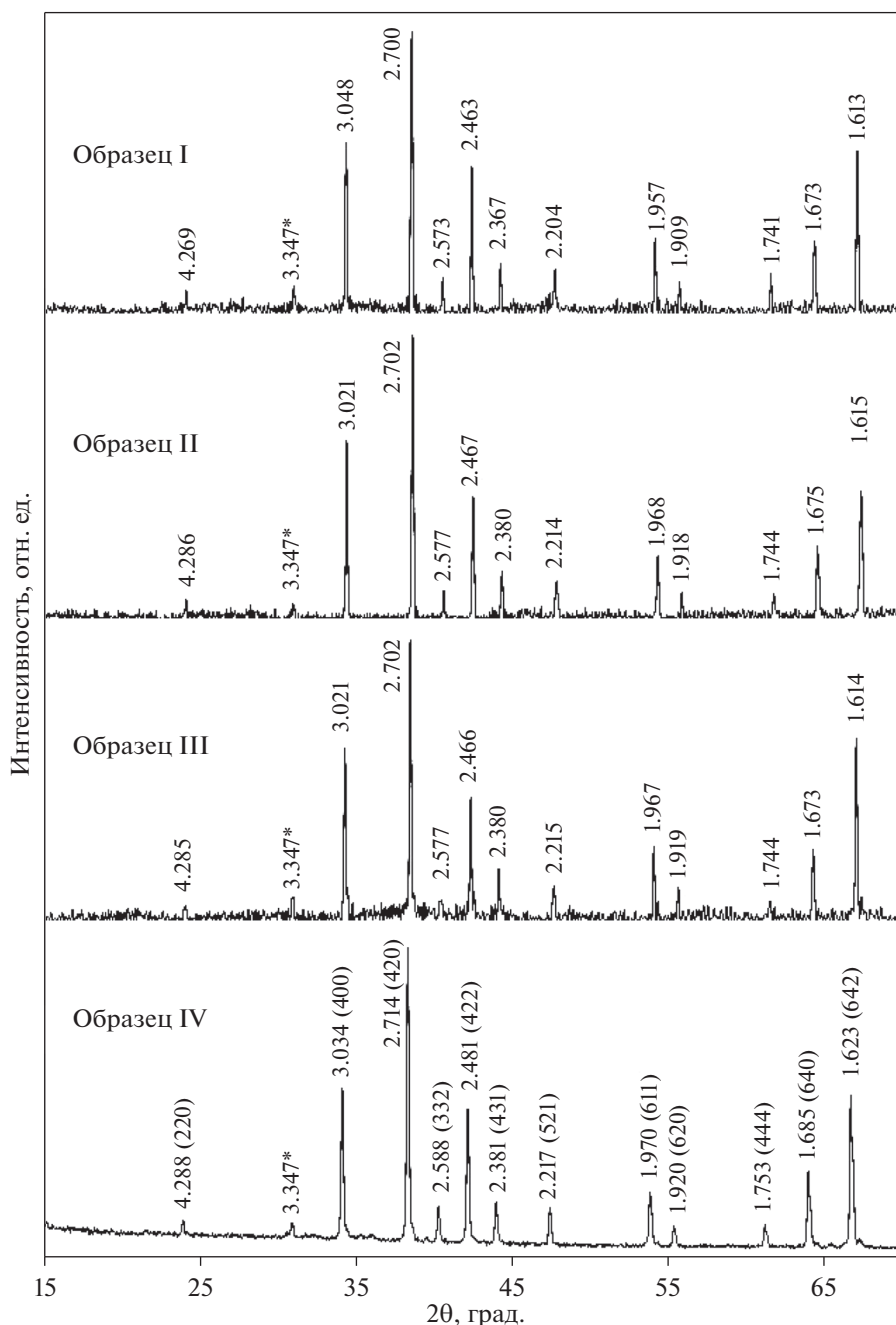


Рис. 1. Рентгенограммы изученных титансодержащих гранатов. Межплоскостные расстояния даны в ангстремах. * – Кварц как внутренний стандарт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика образцов

Рентгенографическое исследование. Рентгенограммы исследованных гранатов представлены на рис. 1. По рентгendifракционным характеристикам образец I близок к андрадиту в соответствии с данными, представленными в базах RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals; карточка

№ R050377) и MINCRYST (Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues; карта № 208). Образец IV близок к шорломиту (карта MINCRYST № 9909). Рентгенограммы образцов II и III схожи друг с другом и могут быть отнесены к промежуточным членам ряда андрадит–шорломит–моримотоит.

Полученные параметр “*a*” и объем элементарной ячейки “*V*”, а также молярные объемы изученных титансодержащих гранатов приведены в

табл. 1; значения параметра “ a ” для образцов I и IV аналогичны параметрам андрадита и шорломита соответственно. Параметры элементарных ячеек исследованных гранатов, как и следует, увеличиваются с увеличением титановой составляющей. Наиболее близкий к шорломиту образец IV характеризуется наибольшим значением параметра “ a ”.

Химический анализ. В табл. 2 приведены средние (по 5 точкам) значения анализа для образцов I, II, III и анализа для образца IV (по 9 точкам). По результатам химического анализа образец I по составу близок к андрадиту, образец IV — к шорломиту; образцы II и III имеют близкий химический состав и могут быть отнесены к промежуточным членам серии твердых растворов андрадит-шорломит-моримотоит.

Термический анализ. Термогравиметрические кривые изученных гранатов (рис. 2) показали незначительную потерю массы (около 0.1–0.3 мас. %) в интервале температур 473–873 К. Полученные данные согласуются с результатами термических исследований синтетических гранатов из серий твердых растворов: гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ — катойт $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}]$ (Rivas-Mercury et al., 2008) и андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}[\text{SiO}_4]_3$ — Fe-катойт $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2[(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}]$ (Dilnesa et al., 2014) ($0 < y < 3$). В соответствии с результатами, приведенными в этих работах, потеря массы в исследованных нами гранатах соответствует процессу их дегидроксидизации, а сами исследованные образцы следует отнести предположительно к OH-содержащим гранатам (Grew et al., 2013). В соответствии с существующей в настоящее время предполагаемой моделью гранаты, содержащие ионы гидроксила, образуются по схеме: $[\text{SiO}_4]^{4-} \leftrightarrow \leftrightarrow (\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}$ (Schingaro et al., 2016).

ИК-спектроскопия. Полученные спектры инфракрасного поглощения образцов I, II и III (рис. 3) схожи между собой и близки к спектру № SiO9 (Chukanov, 2014) титансодержащего андрадита из Ковдорского щелочного ультраосновного комплекса (Кольский полуостров, Россия) и к спектрам синтетических титансодержащих гранатов (Tarte et al., 1979).

Описание полученных спектров может быть проведено с учетом результатов работ (Tarte et al., 1979; Hofmeister, Chopelas, 1991; Куражковская, Боровикова, 2002). В области проявления валентных трижды вырожденных колебаний SiO_4 -тетраэдров зарегистрированы две широкие полосы поглощения с максимумами около 808–817 и 886–887 см^{-1} . Отсутствие расщепления низкочастотных составляющих (характерно для спектров конечных членов серии андрадит-шорломит-моримотоит), а также наличие слабо выраженных плеч высокочастотных составляющих (911–914 и 940–

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки^а и мольный объем^б изученных гранатов

Образец	a , Å	V , Å ³	V_m^0 (298.15 K), см ³ /моль
I	12.043(7)	1747(3)	131.5(2)
II	12.077(7)	1762(3)	132.6(2)
III	12.097(7)	1770(3)	133.3(2)
IV	12.144(7)	1791(3)	134.8(2)

Примечания. ^аКубическая сингония, пространственная группа $Ia3d$. ^бРассчитано по формуле: V_m^0 (298.15 K) = $a^3 N/Z$, где $Z = 8$, N — число Авогадро.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) изученных гранатов (массив Одихинча) по данным микрозондового и термического анализов

Оксиды	Образец I	Образец II	Образец III	Образец IV
Na ₂ O	0.21	Не обн.	Не обн.	Не обн.
MgO	0.32	0.49	0.42	1.12
CaO	33.53	33.24	32.65	32.11
MnO	0.16	0.17	0.23	0.34
Fe ₂ O ₃	25.31	22.58	23.29	21.67
Al ₂ O ₃	2.13	1.52	0.99	0.71
ZrO ₂	0.09	0.07	0.09	1.85
TiO ₂	4.05	9.23	10.30	15.01
SiO ₂	34.09	31.64	30.98	27.56
H ₂ O	0.14	0.09	0.08	0.27
Σ	100.03	99.03	99.03	100.88

941 см^{-1}) указывают на присутствие катионов Fe^{3+} и Al в тетраэдрической позиции. Наличие катионов с зарядом, отличным от 4+ в тетраэдрической позиции, приводит к локальному нарушению распределения зарядов, вследствие чего вблизи позиции с несбалансированным зарядом возникает напряжение, и происходит некоторая деформация кристаллической структуры. Изменение длин связей и значений углов относительно их равновесных значений приводит к изменению частот колебаний этих структурных элементов, что проявляется в некотором сдвиге соответствующих им полос поглощения. В результате этого полосы поглощения уширяются, начинают перекрываться, что приводит к сглаживанию контура спектра.

Трижды вырожденные деформационные колебания тетраэдров также регистрируются в спектральной области ниже 600 см^{-1} и представлены двумя слабоинтенсивными полосами с максимумами около 589–591 и 477–478 см^{-1} и двумя поло-

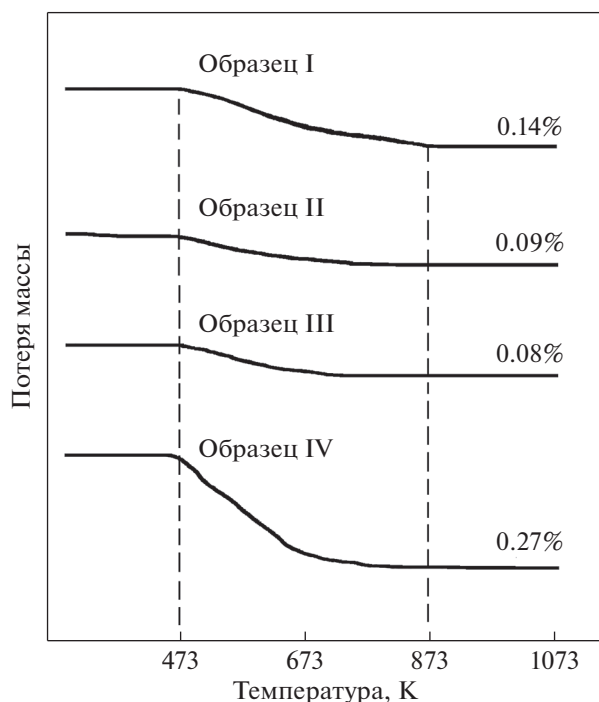


Рис. 2. ТГ кривые изученных титансодержащих гранатов.

сами средней интенсивности и максимумами около 511–512 и 431–434 см^{-1} . Две широкие слабоинтенсивные полосы поглощения с максимумами 651–656 и 691–695 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{O}_4$ -тетраэдров.

Спектр образца IV (наиболее обогащенный титаном гранат с максимальным содержанием Fe^{3+} и Ti^{4+}) близок к спектру граната № TiSi169 (Chukanov, 2014), названного “шорломитом” из щелочного массива Африканда (Кольский п-ов, Россия). Однако пересчитанный нами состав образца № TiSi169 содержит 25% шорломитового минала, 40% – моримотоитового, 35% – андрадитового + гроссулярового миналов и, в соответствии с действующей номенклатурой (Grew et al., 2013), соответствует минеральному виду – моримотоиту. Спектр образца IV имеет некоторые отличия от спектров образцов I, II и III. Высокочастотная составляющая валентных трижды вырожденных колебаний тетраэдров в диапазоне 890–960 см^{-1} потеряла четко выраженный максимум и имеет более размытую форму, что свидетельствует о существенном замещении катионов кремния другими катионами в тетраэдрической позиции. В области спектра ниже 500 см^{-1} интенсивность полосы с максимумом около 475 см^{-1} уменьшается, а вторая полоса немного смещается в сторону более низких частот до 426 см^{-1} . Наблюдается небольшое увеличение интенсивности полосы

поглощения валентных колебаний $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{O}_4$ -тетраэдров с частотой около 649 см^{-1} . Полосы поглощения с очень низкой интенсивностью, относящиеся к валентным колебаниям OH-групп (3410, 3507 и 3563 см^{-1}), были зарегистрированы в высокочастотной области спектра только для образца IV с наибольшим содержанием гидроксильных групп (рис. 3, врезка).

Наличие полос поглощения в области валентных колебаний OH-групп указывает на присутствие в структуре образца VI дефектов, характерных для гидрогранатов, в которых четыре иона OH^- замещают анион $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в тетраэдрической позиции. В ряде работ (Bell, Rossman, 1992; Armbruster, Geiger, 1993; Beran, Libowitzky, 2006) представлены данные исследования гранатов серии гроссуляр–андрадит, в которых полосы ИК-поглощения в диапазоне 3512–3525 см^{-1} связывают с присутствием катиона Ti^{4+} в октаэдрической позиции. При изучении андрадита (Armbruster, Geiger, 1993) и шорломита (Locock et al., 1995) была зарегистрирована полоса поглощения с максимумом около 3564–3565 см^{-1} , которую авторы также связывают с присутствием Ti^{4+} в октаэдрической позиции. На основании выше приведенных сведений, три полосы поглощения в высокочастотной области спектра образца IV (около 3410, 3507 и 3565 см^{-1}) можно связать с наличием в его структуре дефектов типа $(\text{OH})_4^{4-}$. Присутствие в спектре образца трех полос поглощения вполне объяснимо различием в катионной заселенности (Ti^{4+} , Fe^{3+} , Mg) ближайших октаэдрических позиций (Reynes et al., 2018).

КР-спектроскопия. Спектры комбинационного рассеяния исследованных образцов представлены на рис. 4. Спектр образца I близок к спектру титансодержащего андрадита аналогичного химического состава из Златоустовского района Южного Урала (Россия) (RRUFF, Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals; карточка № R050377). Спектр образца IV близок к спектру шорломита из Магнет-Ков (Арканзас, США) (RRUFF, карточка № R060125). Линии комбинационного рассеяния, связанные с колебаниями гидроксильных групп, не зарегистрированы в спектрах ни одного из исследованных нами образцов. Этот факт объясняется тем, что содержание гидроксильных групп в исследованных образцах ниже порога чувствительности метода комбинационного рассеяния света (менее 0.3 мас. % по данным термогравиметрического анализа). Спектральную область структурных колебаний (ниже 1000 см^{-1}) можно условно разделить на четыре участка (Moore, 1971; Kolesov, Geiger, 1998; Katerinopoulou et al., 2009). Первая наиболее широкая и насыщенная область спектра включает линии рассеяния в интервале от 965 до

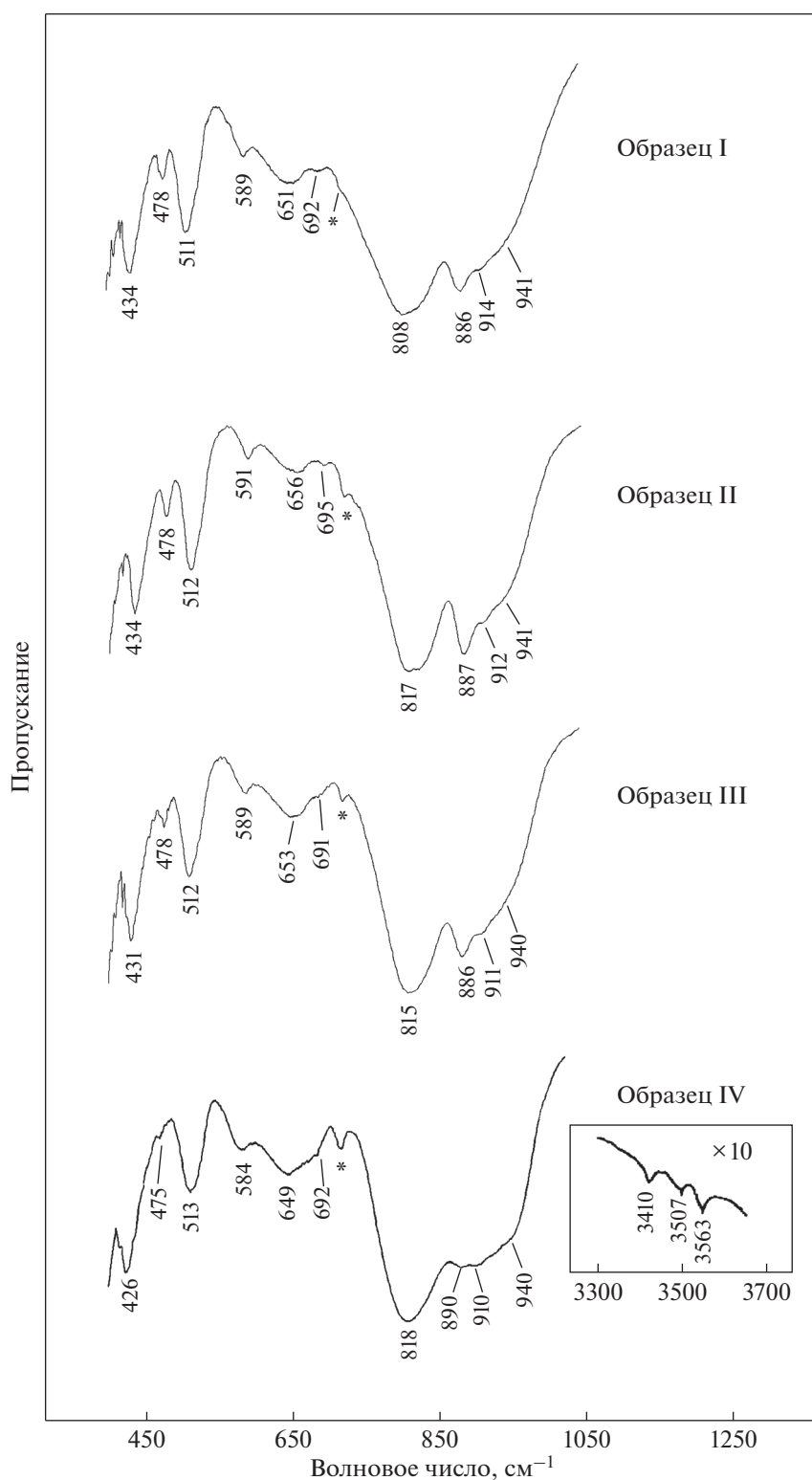


Рис. 3. ИК-спектры изученных титансодержащих гранатов.

800 см^{-1} , которые соответствуют внутренним асимметричным и симметричным валентным колебаниям SiO_4 -тетраэдров (Hofmeister, Chopelas, 1991). Валентные колебания Fe^{3+}O_4 -тетраэдров

(Katerinopoulou et al., 2009) находятся в интервале от 740 (образец I) до 759 см^{-1} (образец IV), увеличение содержания железа в тетраэдрической позиции (от 0.13 а.е. в образце I до 0.32 а.е. в образце IV)

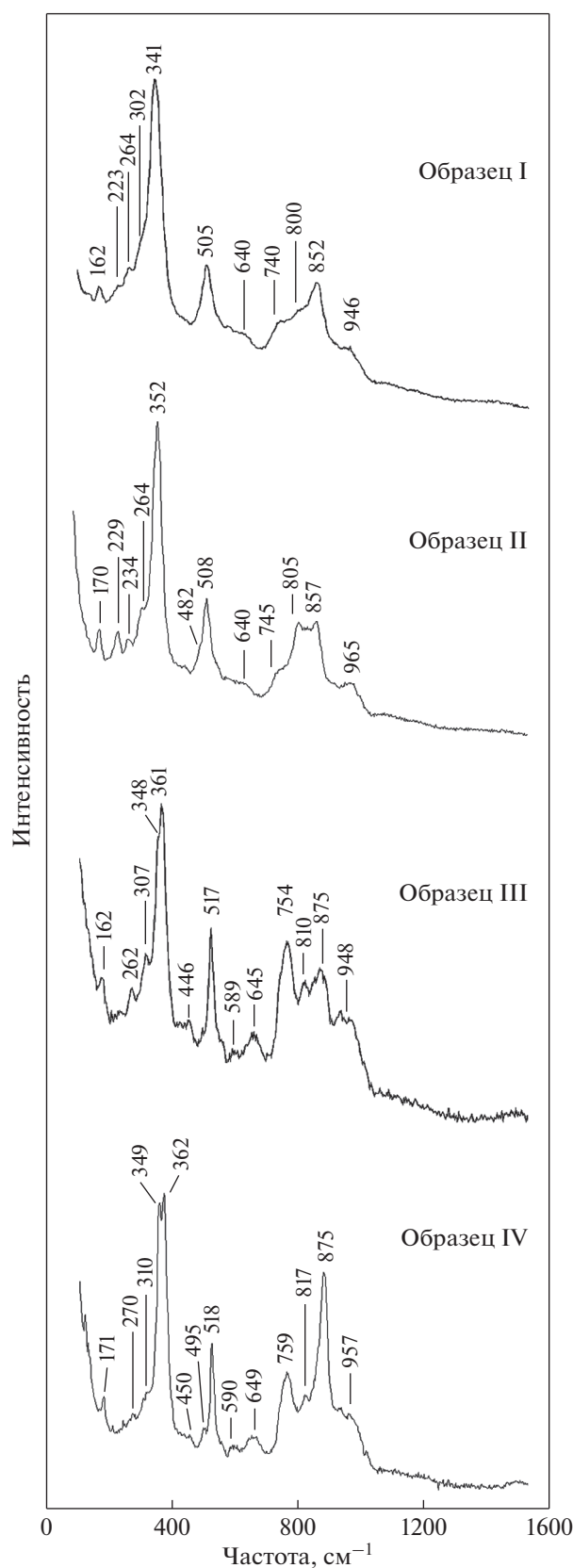


Рис. 4. КР-спектры изученных титансодержащих гранатов.

приводит к увеличению частоты валентных колебаний Fe^{3+}O_4 -тетраэдров. Вторая спектральная область (от 440 до 650 cm^{-1}) включает линии, соответствующие внутренним симметричным и асимметричным деформационным колебаниям SiO_4 -тетраэдров (Katerinopoulou et al., 2009). Третий участок спектра с узким диапазоном от 300 до 370 cm^{-1} соответствует линиям либрационных колебаний тетраэдрических структурных единиц. Линии рассеяния трансляционных колебаний тетраэдров и катионов из X-позиций находятся в области ниже 300 cm^{-1} . Катионы, занимающие октаэдрические позиции в структуре граната, не участвуют в колебаниях, активных при комбинационном рассеянии света.

Мессбауэровская спектроскопия. Результаты измерений, а также их математической обработки, выполненных с целью определения валентного состояния ионов железа и их окружения, представлены на рис. 5. Экспериментальные спектры были описаны суперпозицией шести симметричных квадрупольных дублетов. Параметры этих дублетов (изомерный сдвиг “IS”, квадрупольное расщепление “QS”, ширина линии на половине высоты “Г”, относительная площадь “A” и параметр формы резонансной линии “α”) представлены в табл. 3. Аппроксимация экспериментального спектра шестью дублетами приводит к приемлемому значению критерия Пирсона χ^2 ($\chi^2 = 1.01\text{--}1.48$) и отсутствию значительных систематических отклонений экспериментального спектра от его огибающей, построенной по результатам математической обработки (рис. 5).

Четыре из шести квадрупольных дублета, полученные при анализе мессбауэровских спектров, на основании сравнения с данными сверхтонких параметров в соответствии с (Menil, 1985) могут быть однозначно отнесены: квадрупольные дублеты № 1 и № 2 (табл. 3 и рис. 5) — к Fe^{3+} в позиции Y (октаэдрическая координация), дублет № 3 — к Fe^{3+} в позиции Z (тетраэдрическая координация), а № 6 — к Fe^{2+} в позиции Y (октаэдрическая координация). Как видно в табл. 3, дублеты № 4 и № 5 имеют величины изомерных сдвигов равные 0.69 и 0.55 мм/с соответственно. Эти значения являются промежуточными между значениями изомерных сдвигов для Fe^{3+} и Fe^{2+} , и, вероятно, должны быть отнесены к атомам железа с промежуточной (между 3+ и 2+) валентностью из-за термически активированной делокализации электронов. В соответствии с кристаллической структурой гранатов, можно предположить два возможных варианта переноса электрона между кристаллографическими позициями с участием тетраэдрически координированного Fe^{3+} : $\text{Fe}^{3+}(\text{Z}) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{X})$ и $\text{Fe}^{3+}(\text{Z}) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{Y})$. Поскольку среднее расстояние между атомами Fe и O в додекаэдре

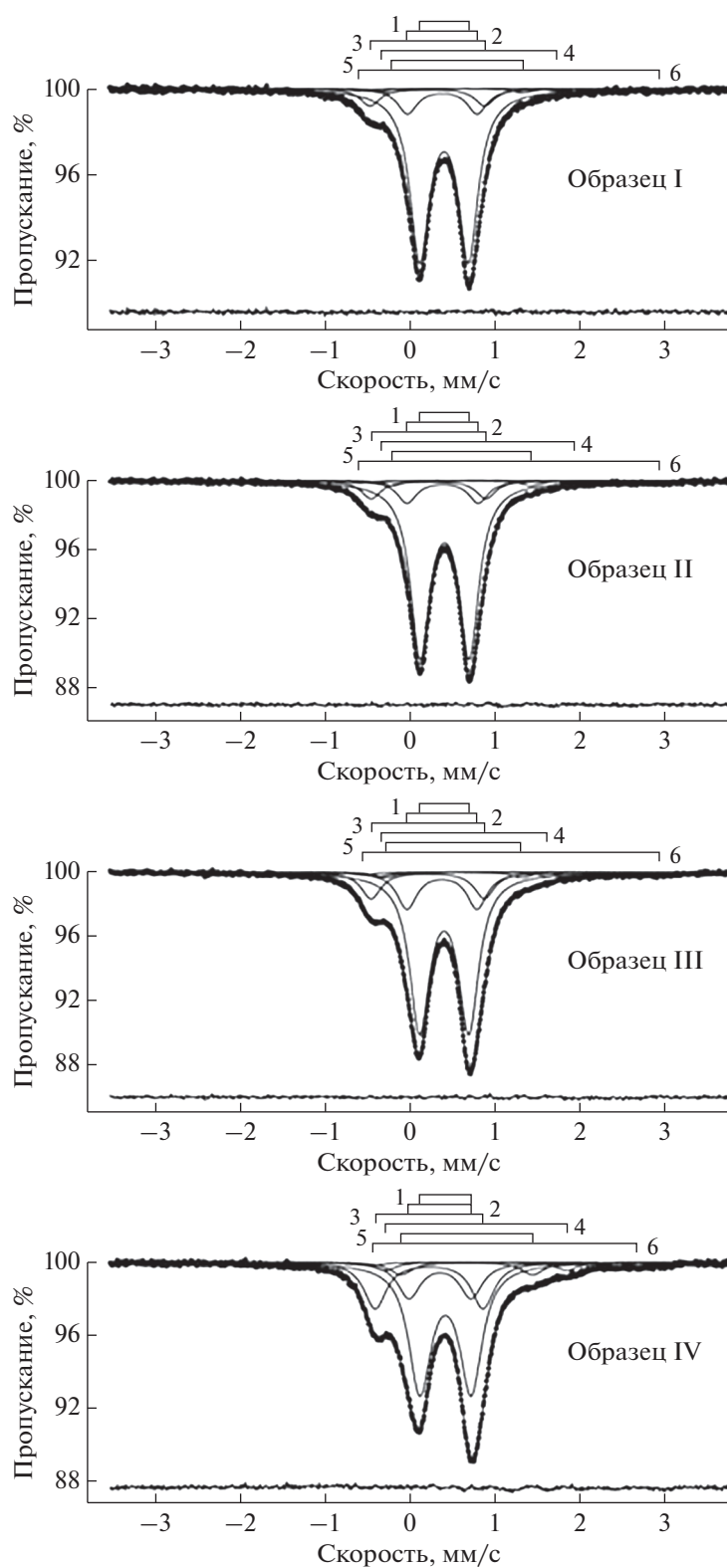


Рис. 5. Мессбауэровские спектры изученных титансодержащих гранатов.

Таблица 3. Параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в исследованных гранатах

№	Квадрупольные дублеты	Параметры	Образец I	Образец II	Образец III	Образец IV
1	$\text{Fe}^{3+}(Y)$	IS (мм/с)	0.41(1) ^a	0.41(1)	0.41(1)	0.42(1)
		QS (мм/с)	0.57(1)	0.58(2)	0.58(1)	0.61(1)
		A (%)	76.4(1.1)	77.6(7)	67.0(6)	54.4(1.3)
2	$\text{Fe}^{3+}(Y)$	IS (мм/с)	0.38(1)	0.38(2)	0.38(2)	0.35(1)
		QS (мм/с)	0.82(1)	0.84(1)	0.82(1)	0.73(1)
		A (%)	11.5(1.0)	10.1(6)	15.8(5)	15.2(1.4)
3	$\text{Fe}^{3+}(Z)$	IS (мм/с)	0.21(1)	0.22(2)	0.21(2)	0.22(2)
		QS (мм/с)	1.35(1)	1.35(1)	1.33(1)	1.27(1)
		A (%)	8.0(4)	8.2(5)	11.6(2)	19.9(6)
4	$\text{Fe}^{3+}(Z) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(X)$	IS (мм/с)	0.69(3)	0.79(10)	0.64(1)	0.77(2)
		QS (мм/с)	2.07(5)	2.28(10)	1.96(2)	2.13(3)
		A (%)	1.1(1)	0.7(1)	1.8(2)	3.6(1)
5	$\text{Fe}^{3+}(Z) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(Y)$	IS (мм/с)	0.55(2)	0.61(2)	0.52(1)	0.67(1)
		QS (мм/с)	1.56(4)	1.63(4)	1.60(2)	1.55(2)
		A (%)	2.0(2)	2.3(1)	2.4(2)	5.5(1)
6	$\text{Fe}^{2+}(Y)$	IS (мм/с)	1.16(2)	1.17(2)	1.20(1)	1.12(3)
		QS (мм/с)	3.55(4)	3.55(3)	3.51(2)	3.12(5)
		A (%)	1.0(1)	1.1(1)	1.4(1)	1.5(1)
7	Ширина линии на полувысоте	Γ (мм/с)	0.28(2)	0.28(1)	0.28(1)	0.32(1)
8	Параметр формы резонансной линии	α	0.00(2)	0.03(1)	0.02(1)	0.05(2)
9	Критерий Пирсона	χ^2	1.01	1.12	1.23	1.48

Таблица 4. Рассчитанные соотношения $\text{Fe}^{(2+/3+)}(X/Y/Z)/\Sigma\text{Fe}$ (%) для исследованных гранатов, полученные с помощью мессбауэровской спектроскопии

№	Квадрупольные дуплеты	Образец I	Образец II	Образец III	Образец IV
1	$\text{Fe}^{3+}(Y)$	76.8(1.1)	78.0(7)	67.5(6)	55.0(1.3)
2	$\text{Fe}^{3+}(Y)$	11.6(1.0)	10.2(6)	15.9(5)	15.4(1.4)
3	$\text{Fe}^{3+}(Z)$	7.5(4)	7.7(5)	10.9(2)	18.8(6)
4	$\text{Fe}^{3+}(Z) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(X)$	1.2(1)	0.8(1)	2.0(2)	3.9(1)
5	$\text{Fe}^{3+}(Z) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(Y)$	1.9(2)	2.2(1)	2.3(2)	5.4(1)
6	$\text{Fe}^{2+}(Y)$	1.0(1)	1.1(1)	1.4(1)	1.5(1)

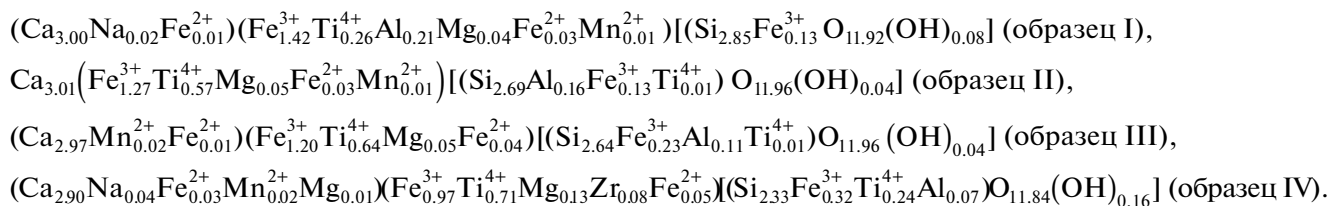
больше, чем в октаэдре, и изомерный сдвиг для дублета № 4 больше, чем для дублета № 5 (табл. 3), дублет № 4 можно отнести к переносу заряда по схеме $\text{Fe}^{3+}(Z) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(X)$ и дублет № 5 – к $\text{Fe}^{3+}(Z) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(Y)$.

Проведенное исследование позволило определить содержание двухвалентного и трехвалентного железа в кристаллографических позициях X , Y и Z в исследованных образцах гранатов. Величины относительных площадей “ A ” для соответствующих дублетов, приведенные в табл. 3, были использованы для расчета соотношений $\text{Fe}^{(2+/3+)}/\Sigma\text{Fe}$ в позициях X , Y и Z с учетом корректировки на разницу в вероятностях эффекта Мессбауэра (f) при комнатной температуре (Sawatzky et al., 1969; Schwartz et al., 1980):

$$f(\text{Fe}^{2+}(X)) = 0.78f(\text{Fe}^{3+}(Y)) = 0.78f(\text{Fe}^{2+}(Y)) = 0.73f(\text{Fe}^{3+}(Z)). \quad (2)$$

Рассчитанные соотношения $\text{Fe}^{(2+/3+)}(X/Y/Z)/\Sigma\text{Fe}$ приведены в табл. 4. При расчете кристаллохимических формул полученные значения этих соотношений, отнесенные к дублетам № 4 и № 5, были поровну разделены между соответствующими кристаллографическими позициями согласно (Schwartz et al., 1980).

Формулы изученных образцов титансодержащих гранатов, рассчитанные в соответствии с (Locock, 2008; Grew et al., 2013) с учетом результатов всех проведенных исследований, имеют следующий вид:



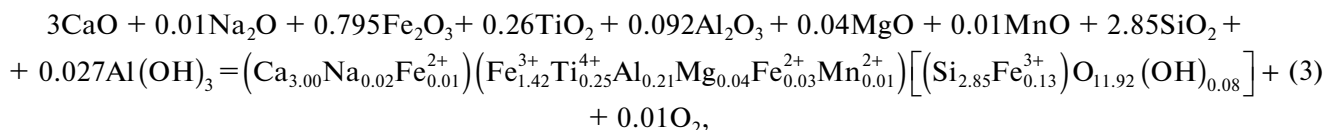
Заполнение кристаллографических позиций проводилось с учетом результатов мессбауэровской спектроскопии по содержанию катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в позициях X , Y и Z . В случае дефицита кремния в химическом составе образца заполнение тетраэдрической позиции выполнялось в соответствии с рекомендованной в (Huggins et al., 1977a) последовательностью $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ti}^{4+}$. Таким образом, титан был введен в позицию Z образцов II, III и IV, что не противоречит результатам работ (Huggins et al., 1977a, b; Tarte et al., 1979; Schwartz et al., 1980), а также современным иссле-

дованиям, выполненным с помощью спектроскопии *XAFS* (Ackerson et al., 2017).

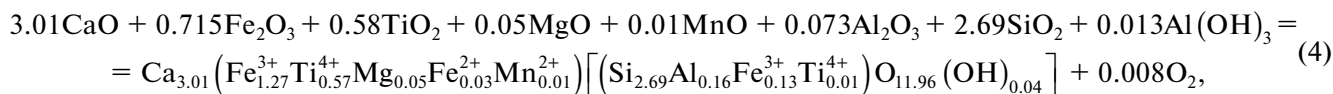
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Стандартные энтальпии образования исследованных титансодержащих гранатов. Значения $\Delta_f H_{\text{el}}^0$ (298.15 K) были рассчитаны на основании результатов термодинамического изучения этих минералов (табл. 5) по реакциям (3), (4), (5) и (6) и уравнениям (7) и (8).

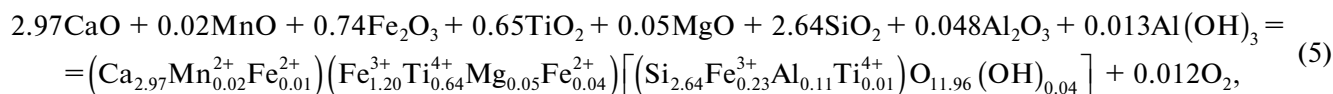
Для образца I



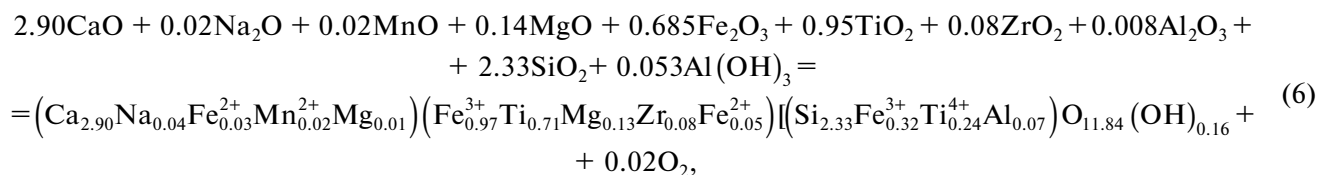
для образца II



для образца III



для образца IV



$$\Delta_{\text{p-ции}(1,2,3,4)} H^0(298.15 \text{ K}) = \sum v_i \Delta_f H_{\text{комп.}i} - \Delta H_{\text{гран.}} - v \Delta H_{\text{O}_2}, \quad (7)$$

$$\Delta_f H_{\text{el}}^0(298.15 \text{ K})_{\text{граната}} = \Delta_{\text{p-ции}(1,2,3,4)} H^0(298.15 \text{ K}) + \sum v_i \Delta_f H_{\text{el}}^0(298.15 \text{ K})_{\text{комп.}i}, \quad (8)$$

где v — стехиометрические коэффициенты в реакциях (3), (4), (5) и (6); $\Delta H = [(H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$ — калориметрические данные для гранатов (табл. 5) и для соответствующих компонентов реакций (табл. 6); ΔH_{O_2} — теплосодержание $[(H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}))]$

кислорода из (Robie, Hemingway, 1995); необходимые значения $\Delta_f H_{\text{el}}^0(298.15 \text{ K})$ компонентов этих реакций (оксидов и гидроксида алюминия) также приведены в табл. 6. Поскольку процесс окисления оксида железа FeO не позволяет измерить теплоту его растворения в расплаве бората свин-

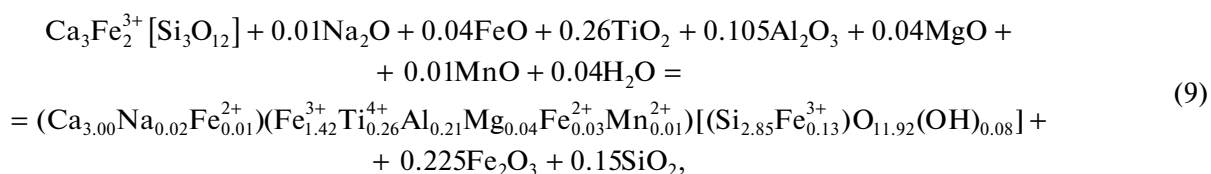
Таблица 5. Полученные калориметрические данные для изученных гранатов

Обра- зец	M, г/моль	$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})$	
		Дж/г	кДж/моль
I	501.25	897.3 ± 20.5 (9)*	449.8 ± 10.3
II	501.93	894.3 ± 15.6 (8)	448.9 ± 7.8
III	504.27	917.0 ± 15.7 (7)	462.4 ± 7.9
IV	510.43	911.3 ± 18.1 (9)	465.2 ± 9.2

* Погрешности определены с вероятностью 95%, в скобках приведено количество проведенных измерений.

ца, было принято, что двухвалентное железо, содержащееся в исследованных образцах граната в малых количествах (0.03–0.08 формульных единиц), может быть рассмотрено как трехвалентное. Полученные значения энтальпий образования изучаемых элементов титансодержащих гранатов представлены в табл. 7.

Стандартные энергии Гиббса образования природных титансодержащих гранатов. Для расчета значений энергии Гиббса образования из элементов для исследованных гранатов была сделана оценка отсутствующих в литературе их стандартных энтропий (табл. 7). В расчетах было использовано значение энтропии $S^0(298.15\text{ K}) = 324 \pm 2$ Дж/(К моль) для андрадита, полученное по результатам измерения низкотемпературной теплоемкости (Geiger et al., 2018). Расчет проводился на основе аддитивной схемы и модели оценки энтропии силикатов, предложенной в (Holland, 1989) с использованием значений энтропийных вкладов оксидов ($S-V$) с учетом координации соответствующих катионов в структуре минерала, где S и V – энтропия и объем оксидов. Нами были использованы значения $(S-V)_{\text{[gt]}}$ для оксидов магния, кальция и железа, предложенные в (Holland, 1989) для гранатов. Например, для образца I:



$$\begin{aligned} S^0(298.15\text{ K})_{\text{граната}} = S^0(298.15\text{ K})_{\text{андрадита}} + 0.01(S-V)^{[8]} \text{Na}_2\text{O} + 0.04(S-V)^{[\text{grt}]} \text{FeO} + \\ + 0.26(S-V)^{[6]} \text{TiO}_2 + 0.105(S-V)^{[6]} \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.04(S-V)^{[\text{grt}]} \text{MgO} + 0.01(S-V)^{[6]} \text{MnO} + \\ + 0.04S\text{H}_2\text{O} - 0.225(S-V)^{[6]} \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.15(S-V)^{[4]} \text{SiO}_2, \end{aligned} \quad (10)$$

Таблица 6. Термодимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования изученных гранатов (кДж/моль)

Компонент	$H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298.15\text{ K})^a$
$\text{Na}_2\text{O}(\text{к.})$	-111.8 ± 0.8^b	414.8 ± 0.3
$\text{MnO}(\text{к.})$	43.1 ± 0.8^b	385.2 ± 0.5
$\text{CaO}(\text{к.})$	-21.78 ± 0.29^r	635.1 ± 0.9
$\text{MgO}(\text{периклаз})$	36.38 ± 0.59^d	601.6 ± 0.3
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{гематит})$	171.6 ± 1.9^e	826.2 ± 1.3
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{корунд})$	107.38 ± 0.59^j	1675.7 ± 1.3
$\text{SiO}_2(\text{кварц})$	39.43 ± 0.2^3	910.7 ± 1.0
$\text{ZrO}_2(\text{бадделеит})$	62.44 ± 0.52^u	1100.6 ± 1.7
$\text{TiO}_2(\text{рутил})$	54.36 ± 1.47^k	944.0 ± 0.8
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{гипсцит})$	172.6 ± 1.9^l	1293.1 ± 1.2

Примечания. ^aСправочные данные (Robie, Hemingway, 1995). ^bПо данным (Kiseleva et al., 2001). ^{в–к}Рассчитано с использованием справочных данных по $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K})]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ K})$: ^в(Fritsch, Navrotsky, 1996); ^г(Киселева и др., 1979); ^д(Navrotsky, Coons, 1976); ^е(Киселева, 1976); ^ж(Ogorodova et al., 2003); ^з(Киселева и др., 1979); ^и(Ellison, Navrotsky, 1992); ^к(Xirouchakis et al., 1997). ^лПо данным (Огородова, 2011).

Таблица 7. Термодинамические свойства титансодержащих гранатов при $T = 298.15 \text{ K}^a$

Минерал	$-\Delta_f H_{el}^{0,6}$, кДж/моль	$S^{0,6}$, Дж/Кмоль	$-\Delta_f G_{el}^{0,7}$, кДж/моль
Изученные гранаты			
$(\text{Ca}_{3,00}\text{Na}_{0,02}\text{Fe}_{0,01}^{2+})(\text{Fe}_{1,42}^{3+}\text{Ti}_{0,26}^{4+}\text{Al}_{0,21}\text{Mg}_{0,04}\text{Fe}_{0,03}^{2+}\text{Mn}_{0,01}^{2+})[(\text{Si}_{2,85}\text{Fe}_{0,13}^{3+})\text{O}_{11,92}(\text{OH})_{0,08}] \text{ (I)}$	5861.1 ± 11.3	325.0 ± 2.2	5517.2 ± 11.3
$\text{Ca}_{3,01}(\text{Fe}_{1,27}^{3+}\text{Ti}_{0,57}^{4+}\text{Mg}_{0,05}\text{Fe}_{0,03}^{2+}\text{Mn}_{0,01}^{2+})[(\text{Si}_{2,69}\text{Al}_{0,16}\text{Fe}_{0,13}^{3+}\text{Ti}_{0,01}^{4+})\text{O}_{11,96}(\text{OH})_{0,04}] \text{ (II)}$	5915.2 ± 9.0	328.0 ± 2.3	5572.6 ± 9.0
$(\text{Ca}_{2,97}\text{Mn}_{0,02}^{2+}\text{Fe}_{0,01}^{2+})(\text{Fe}_{1,20}^{3+}\text{Ti}_{0,64}^{4+}\text{Mg}_{0,05}\text{Fe}_{0,04}^{2+})[(\text{Si}_{2,64}\text{Fe}_{0,23}^{3+}\text{Al}_{0,11}\text{Ti}_{0,01}^{4+})\text{O}_{11,96}(\text{OH})_{0,04}] \text{ (III)}$	5902.5 ± 9.1	329.8 ± 2.3	5560.6 ± 9.1
$(\text{Ca}_{2,90}\text{Na}_{0,04}\text{Fe}_{0,03}^{2+}\text{Mn}_{0,02}^{2+}\text{Mg}_{0,01})[(\text{Fe}_{0,97}^{3+}\text{Ti}_{0,71}\text{Mg}_{0,13}\text{Zr}_{0,08}\text{Fe}_{0,05}^{2+})[(\text{Si}_{2,33}\text{Fe}_{0,32}^{3+}\text{Ti}_{0,24}\text{Al}_{0,07}^{4+})\text{O}_{11,84}(\text{OH})_{0,16}]] \text{ (IV)}$	5945.7 ± 10.2	345.8 ± 2.7	5605.1 ± 10.2
Конечные члены твердых растворов			
$\text{Ca}_3\text{Ti}^{4+}_2[\text{Fe}^{3+}_2\text{SiO}_{12}]$ шорломит	5775.0 ± 11.0	354.4 ± 3.8	5435.2 ± 11.0
$\text{Ca}_3(\text{Ti}^{4+}_4\text{Fe}^{2+})[\text{Si}_3\text{O}_{12}]$ моримотоит	6262.8 ± 10.2	342.9 ± 3.1	5925.6 ± 10.2

Примечания. ^aПогрешности рассчитаны методом накопления ошибок.

^bПолучено в настоящей работе методом расплавной калориметрии растворов.

^вОценено с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ для андрагита (Geiger et al., 2018).

^гРассчитано по уравнению: $\Delta_f G = \Delta_f H - T\Delta_f S$.

где координационные числа катионов в структуре граната указаны в квадратных скобках; значения (*S-V*) заимствованы из (Holland, 1989).

Стандартные энергии Гиббса образования природных титансодержащих гранатов из элементов (табл. 7) были рассчитаны с использованием полученных значений $S^0(298.15 \text{ K})$ и $\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ K})$.

Термодинамические свойства конечных членов серии твердых растворов. На основании полученных калориметрических данных для исследованных титансодержащих гранатов были рассчитаны энтальпии образования конечных членов изоморфной серии андрадит – шорломит – моримотоит. Для этого экспериментальные данные для образца IV были пересчитаны на молярные массы шорломита ($M = 547.77 \text{ г/моль}$) и моримотоита ($M = 500.21 \text{ г/моль}$). Энтальпии их образования были получены с использованием уравнений, аналогичных (3)–(8). Оценка значений стандартных энтропий этих минералов, отсутствующих в литературе, проводилась так же, как и для природных гранатов, с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ андрадита (Geiger et al., 2018). Результаты представлены в табл. 7. Полученные значения $S^0(298.15 \text{ K})$ и $\Delta_f H_{el}^0(298.15 \text{ K})$ позволили рассчитать энергии Гиббса образования шорломита и моримотоита из элементов (табл. 7).

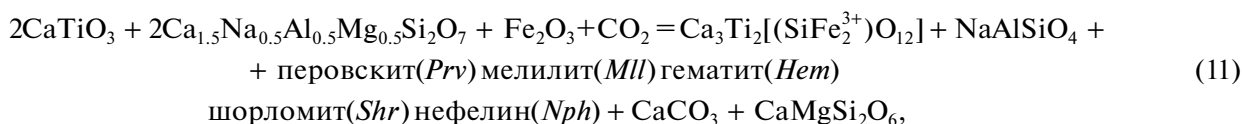
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛЕЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ГРАНАТОВ

О широкой распространенности титансодержащих гранатов в природе можно судить по раз-

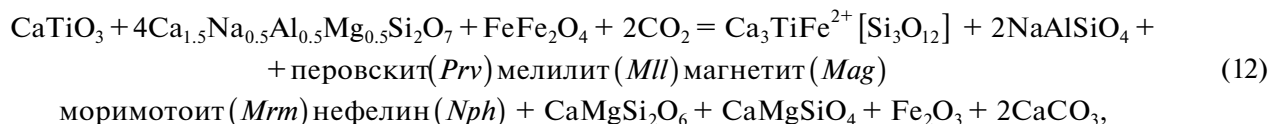
бросанному по всему миру большому количеству геологических объектов, где Ti-гранаты были найдены. В России они известны в массивах Маймеча-Котуйской щелочной провинции (Красноярский край): Одихинча, Гули и Кутда; в Карело-Кольской щелочной провинции: Африканда, Ковдор, массивы Турьего мыса, Вуориярви, Хибинь и др.; в массивах Сангеленского нагорья (Тува): Даху-Нуур, Чик Хем и др.; на Алданском щите в Якутии; на Жидойском массиве в Иркутской области; за рубежом они известны в США – в щелочных массивах Magnet Cove и Hot Spring Co. (Арканзас), в Калифорнии (Gem mine, San Benito Co.); в Швеции – Alno Island; в Шотландии – Camphouse, Ardnamurchan, Argyllshire; в Финляндии – Iivaara, Kuusamo; в Японии – Fuka, Bicchu, Okayama Prefecture; в Бразилии – Jacupiranga mine, Sao Paulo; в Китае – Fanshan ultramafic complex, Hebei Province; в Новой Зеландии – Tokatoka district, Auckland и многих других. Обогащенные титаном гранаты образуют ассоциации с нефелином, диопсидом, апатитом, кальцитом, минералами группы мелилита, флогопитом, перовскитом и др. Гранаты андрадит – шорломит – моримотоитовой серии появляются в мелилитовых породах только в зоне контакта с ийолитами-мельтейгитами.

Термодинамические данные, полученные для богатых титаном гранатов, были использованы для моделирования фазовых равновесий в системе $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--MgO--Na}_2\text{O--CO}_2$. Основные реакции, связанные с образованием титансодержащих гранатов в мелилит-перовскитовых породах, следующие:

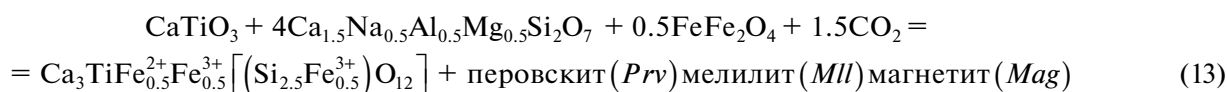
для конечных членов шорломит – моримотоитовой серии



кальцит (*Cal*) диопсид (*Di*)



диопсид (*Di*) монтичеллит (*Mtc*) гематит (*Hem*) кальцит (*Cal*) для граната промежуточного состава



Ti-гранат (*Ti-Grt*) + 2NaAlSiO₄ + CaMgSi₂O₆ + CaMgSiO₄ + 0.5CaSiO₃ + Fe₂O₃ + 1.5CaCO₃.
нефелин (*Nph*) диопсид (*Di*) монтичеллит (*Mtc*) волластонит (*Wo*) гематит (*Hem*) кальцит (*Cal*).

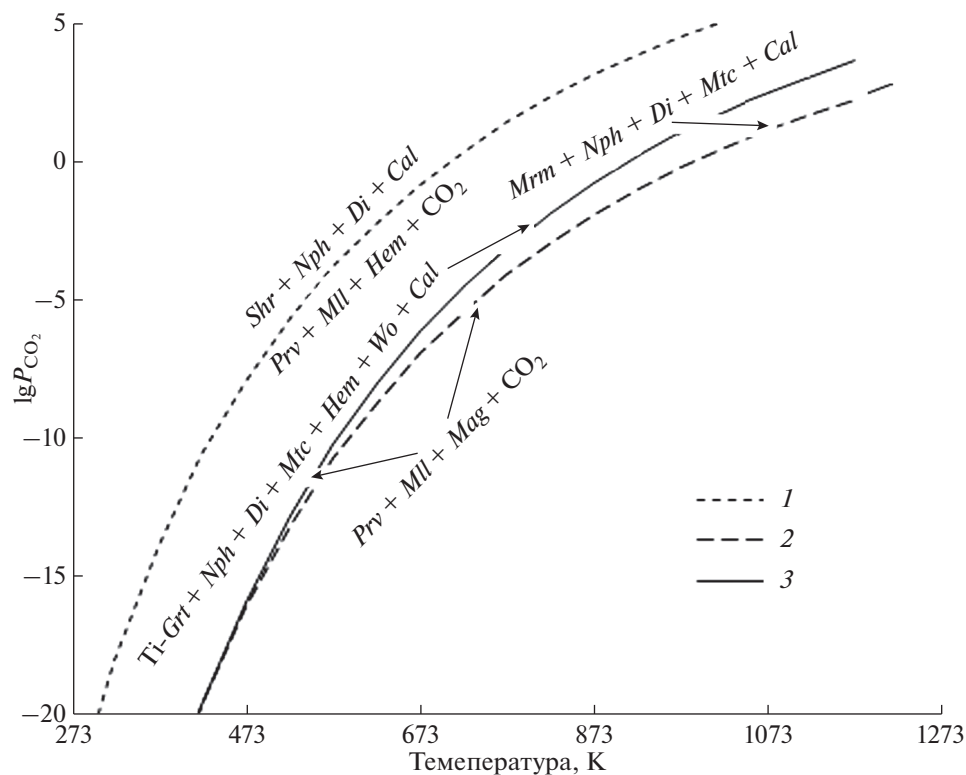


Рис. 6. Поля стабильности титансодержащих гранатов. Линия "1" соответствует реакции (11), линия "2" соответствует реакции (12), линия "3" соответствует реакции (13).

Мелилит гипотетического состава, присутствующий в реакциях (11)–(13), близок по составу к реальному мелилиту, чаще всего встречающемуся в ассоциации с титансодержащими гранатами; а состав Ti-граната близок к реальному составу образца IV, исследованного в настоящей работе. P - T параметры равновесия минеральных фаз согласно реакциям (11)–(13) были рассчитаны по программе NCh (Шваров, 2008) с использованием термодинамических констант компонентов реакций из (Holland, Powell, 1998). Термодинамические параметры мелилита были рассчитаны на основе экспериментальных термохимических данных для мелилита аналогичного состава (Ogorodova et al., 2018); данные для Ti-граната рассчитывались по схеме расчета термодинамических параметров конечных членов шорломит – моримотоитовой серии.

Поля устойчивости минеральных ассоциаций, полученные в результате моделирования (рис. 6), показывают, что гранат с химическим составом, близким к природному образцу IV, стабилен при более низкой температуре, чем моримотоит, но при значительно более высокой температуре, чем шорломит идеализированного состава. Следует отметить, что конечные члены изоморфной серии шорломит – моримотоит в природе пока не найде-

ны. Однако синтетические аналоги шорломита и почти всех промежуточных членов серии твердых растворов шорломит – андрадит были получены (Ito, Frondel, 1967). Кроме того, были синтезированы гранаты со средним составом грандит (андрадит + гроссуляр) – шорломит – моримотоит (Henmi et al., 1995). Попытки синтезировать моримотоит до сих пор успехом не увенчались.

В данной работе представлены термодинамические характеристики титансодержащих гранатов, впервые полученные из экспериментов с природными образцами. С использованием полученных данных также были рассчитаны термодинамические характеристики конечных членов изоморфного ряда шорломит – моримотоит. Эти значения могут быть рекомендованы для построения термодинамических моделей образования минералов и парагенетических ассоциаций с участием титансодержащих гранатов в природных условиях.

Авторы благодарны Минералогическому музею им. А.Е. Ферсмана РАН за предоставленные образцы гранатов, а также Д.А. Ханину за проведение химического анализа изученных минералов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 18-29-12128 мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гриценко Ю.Д. (2018) Коллекция титановых гранатов Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН. *Новые данные о минералах*. **52**(1), 3–5.
- Киселева И.А. (1976) Термодинамические свойства и устойчивость пиропса. *Геохимия*. (6), 845–854.
- Киселева И.А., Огородова Л.П. (1983) Об использовании высокотемпературной калориметрии растворения для определения энтальпий образования гидроксил-содержащих минералов (на примере талька и тремолита). *Геохимия*. (12), 1745–1755.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы $\text{CaO}–\text{MgO}–\text{SiO}_2$. *Геохимия*. (12), 1811–1825.
- Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Паниковровский Т.Л., Савченко Е.Э., Пахомовский Я.А., Михайлова Ю.А., Селиванова Е.А., Кадырова Г.И., Иванюк Г.Ю. (2019) Никмельниковит $\text{Ca}_{12}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_6(\text{OH})_{20}$ – новый минерал из Ковдорского массива (Кольский полуостров, Россия). *ДАН*. **488**(5), 526–529.
- Курашковская В.С., Боровикова Е.Ю. (2002) ИК-спектры гранатовgrossулар-андрадитового ряда. *ЗВМО*. (5), 70–75.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пиропсита. *ЖФХ*. (9), 1609–1611.
- Расс И.Т., Дубровинский Л.С. (1997) Термодинамические параметры и область устойчивости шорломита. *ДАН*. **354**(6), 797–799.
- Шваров Ю.В. (2008) HCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые WINDOWS. *Геохимия*. (8), 896–903.
- Shvarov Yu.V. (2008) HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows. *Geochem. Int.* **46**(8), 834–839.
- Ackerson M.R., Tailby N.D., Watson E.B. (2017) XAFS spectroscopic study of Ti coordination in garnet. *Am. Mineral.* **102**, 173–183.
- Antao S.M., Mohib S., Zaman M., Marr R.A. (2015) Ti-rich andradites: chemistry, structure, multi-phases, optical anisotropy, and oscillatory zoning. *Can. Mineral.* **53**, 133–158.
- Armbruster T., Birrer J., Libowitzky E., Beran A. (1998) Crystal chemistry of Ti-bearing andradites. *Eur. J. Mineral.* (10), 907–921.
- Chakhmouradian A.R., McCammon C.A. (2005) Schorlomite: a discussion of the crystal chemistry, formula, and inter-species boundaries. *Phys. Chem. Miner.* **32**, 277–289.
- Chukanov N.V. (2014) Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–N.Y.–London.
- Dilnesa B.Z., Lothenbach B., Renaudin G., Wichser G., Kulik D. (2014) Synthesis and characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$. *Cem. Concr. Res.* **59**, 96–111.
- Dowty E. (1971) Crystal chemistry of titanian and zirconian garnet: I. Review and spectral studies. *Am. Mineral.* **56**, 1983–2009.
- Ellison A.J.G., Navrotsky A. (1992) Enthalpy of formation of zircon. *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1430–1433.
- Fritsch S., Navrotsky A. (1996) Thermodynamic properties of manganese oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**(7), 1761–1768.
- Galuskina I., Galuskin E., Vapnik Y., Zeliński G., Prusik K. (2020) Priscillagrewite-(Y), IMA 2020-002. CNMNC Newsletter No. 55. *Mineral. Mag.* **84**, Issue 3.
- Geiger C.A., Dachs E., Vielreicher N.M., Rossman G.R. (2018) Heat capacity and entropy behavior of andradite: a multi-sample and methodological investigation. *Eur. J. Mineral.* **30**, 681–694.
- Grew E.S., Locock A.J., Mills S.J., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Halenius U. (2013) Nomenclature of the garnet supergroup. *Am. Mineral.* **98**, 785–811.
- Henmi C., Kusachi I., Henmi K. (1995) Morimotoite, $\text{Ca}_3\text{TiFe}^{2+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$, a new titanian garnet from Fuka, Okayama Prefecture, Japan. *Mineral. Magaz.* **59**, 115–120.
- Hofmeister A.M., Chopelas A. (1991) Vibrational Spectroscopy of end-member silicate garnets. *Phys. Chem. Mineral.* **17**, 503–526.
- Holland T.J.B. (1989) Dependence of entropy on volume for silicate and oxide minerals: A review and a predictive model. *Am. Mineral.* **74**, 5–13.
- Holland T.J.B., Powell R. (1998) An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Metamorph. Geol.* **16**, 309–343.
- Huggins F.E., Virgo D., Huckenholz H.G. (1977a) Titanium-containing silicate garnets. I. The distribution of Al, Fe^{3+} , and Ti^{4+} between octahedral and tetrahedral sites. *Am. Mineral.* **62**, 475–490.
- Huggins F.E., Virgo D., Huckenholz H.G. (1977b) Titanium-containing silicate garnets. II. The crystal chemistry of melanites and schorlomites. *Am. Mineral.* **62**, 646–665.
- IMA list of minerals. [http://cnmnc.main.jp/IMA_Master_List_\(2020-1\).pdf](http://cnmnc.main.jp/IMA_Master_List_(2020-1).pdf)
- Ito J., Frondel C. (1967) Synthetic zirconium and titanium garnets. *Am. Mineral.* **52**, 773–781.
- Karlsson A., Holtstam D., Bindi L., Bonazzi P., Konrad-Schmolke M. (2020) Adding complexity to the garnet supergroup: monteneveite, $\text{Ca}_3\text{Sb}_2^{5+}(\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}^{2+})\text{O}_{12}$, a new mineral from the Monteneve mine, Bolzano Province, Italy. *Eur. J. Mineral.* **32**, 77–87.
- Katerinopoulou A., Katerinopoulos A., Voudouris P., Bieniok A., Musso M., Amthauer G. (2009) A multi-analytical study of the crystal structure of unusual Ti–Zr–Cr-rich Andradite from the Maronia skarn, Rhodope massif, western Thrace, Greece. *Mineral. Petrol.* **95**, 113–124.
- Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. (2001) Thermochemical study of calcium zeolites – heulandite and stilbite. *Am. Mineral.* **86**, 448–455.
- Kolesov B.A., Geiger C.A. (1998) Raman spectra of silicate garnets. *Phys. Chem. Mineral.* **25**, 142–151.
- Locock A.J. (2008) An Excel spreadsheet to recast analyses of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets. *Comput. Geosci.* **34**, 1769–1780.
- Locock A., Luth R.W., Cavell R.G., Smith D.G.W., Duke M.J.M. (1995) Spectroscopy of the cation distribution in the schorlomite species of garnet. *Am. Mineral.* **80**, 27–38.
- Ma C., Krot A.N. (2014) Hutcheonite, $\text{Ca}_3\text{Ti}_2(\text{SiAl}_2)\text{O}_{12}$, a new garnet mineral from the Allende meteorite: An alter-

- ation phase in a Ca–Al–rich inclusion. *Am. Mineral.* **99**, 667–670.
- Matsnev M.E., Rusakov V.S. (2012) SpectrRelax – an Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178–185.
<https://doi.org/10.1063/1.4759488>
- Menil F. (1985) Systematic trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond $\text{T–X} (\rightarrow \text{Fe})$ (where X is O or F and T any element with a formal positive charge). *J. Phys. Chem. Solids.* **46**, 763–789.
- MINCRYST Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/search.php>
- Moore R.K., White W.B. (1971) Vibrational spectra of the common silicates: I. The garnets. *Am. Mineral.* **56**, 54–71.
- Navrotsky A., Coons W.E. (1976) Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **40**, 1281–1290.
- Ogorodova L.P., Gritsenko Yu.D., Vigasina M.F., Bychkov A.Yu., Ksenofontov D.A., Melchakova, L.V. (2018) Thermodynamic properties of natural melilites. *Am. Mineral.* **103**, 1945–1952.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta.* **403**, 251–256.
- Peterson R.C., Locock A.J., Luth R.W. (1995) Positional disorder of oxygen in garnets: the crystal–structure refinement of schorlomite. *Can. Mineral.* **33**, 627–631.
- Rammelsberg K.F. (1850) Analysis of the schorlomite of Shepard. *Am. J. Sci. Arts.* **9**, 429.
- Rivas-Mercury J.M., Pena P., de Aza A., Turrillas X. (2008) Dehydration of $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$ ($0 < y < 0.176$) studied by neutron thermodiffraction. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1737–1748.
- Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *US Geol. Surv. Bull.* 2131.
- RRUFF Database of Raman spectroscopy, X–ray diffraction and chemistry of minerals. <http://www.ruff.info>.
- Sawatzky G.A., van der Woude F., Morrish A.H. (1969) Recoilless–fraction ratios for ^{57}Fe in octahedral and tetrahedral sites of a spinel and a garnet. *Phys. Rev.* **183**, 383–386.
- Schingaro E., Lacalamita M., Mesto E., Ventrucci G., Pedrazzi G., Ottolini L., Scordary F. (2016) Crystal chemistry and light elements analysis of Ti–rich garnets. *Am. Mineral.* **101**, 371–384.
- Schingaro E., Scordary F., Pedrazzi G., Malitesta C. (2004) Ti and Fe Speciation by X–ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Mössbauer spectroscopy for a full crystal chemical characterization of Ti–garnets from Colli Albani (Italy). *Ann. Chim.* **94**, 185–196.
- Schwartz K.B., Nolet D.A., Burns R.G. (1980) Mössbauer spectroscopy and crystal chemistry of natural Fe–Ti garnets. *Am. Mineral.* **65**, 142–153.
- Shepard C.U. (1846) On three new mineral species from Arkansas, and the discovery of the diamond in North Carolina. *Am. J. Sci.* **2**, 249–250.
- Tarte P., Cahay R., Garcia A. (1979) Infrared spectrum and structural role of titanium in synthetic Ti–garnets. *Phys. Chem. Miner.* **4**, 55–63.
- Whitney J.D. (1849) Examination of three new mineralogical species proposed by Professor C. U. Shepard. *J. Natural Boston* **6**, 42–48.
- Xirouchakis D., Fritsch S., Putnam R.L., Navrotsky A., Lindsley D. H. (1997) Thermochemistry and the enthalpy of formation of synthetic end–member (CaTiSiO_5) titanite. *Am. Mineral.* **82**, 754–759.
- Xu H., Heaney, P.J., Navrotsky A., Topor L., Liu J. (1999) Thermochemistry of stuffed quartz–derivative phases along the join $\text{LiAlSiO}_4\text{–SiO}_2$. *Am. Mineral.* **84**, 1360–1369.